

Tartu Ülikool  
Loodus- ja tehnoloogiateaduskond  
Ökoloogia ja Maateaduste instituut  
Geoloogia osakond

Kaarel Lumiste

**KOHTLA-JÄRVE VEEPUHASTI REOVEESETTE  
STABILISEERIMINE PÕLEVKIVIÕLITÖÖSTUSE TAHKE  
SOOJUSKANDJA (TSK) TUHAGA**

Bakalaureusetöö geoloogias

Juhendaja: Annette Talpsep

Kaitsmisele lubatud:

Juhendaja

\_\_\_\_\_

*allkiri, kuupäev*

Tartu 2014

## Sisukord

Sisukord.....	2
1. Sissejuhatus .....	3
2. Materjal .....	5
2.1 Reoveesete .....	5
2.2 Tahke soojuskanda (TSK) tuhk .....	7
3. Metoodika.....	8
4. Tulemused ja arutelu .....	10
4.1 Algmaterjali koostis ja omadused.....	10
4.2 TSK tuha ja reoveesete segu geotehnilised omadused tsementeerumisel .....	11
4.3 TSK tuha ja reoveesete segu mineraloogiline koostis tsementeerumisel .....	13
5. Kokkuvõte ja järeldused.....	17
Tänuõnad.....	19
Kasutatud kirjandus .....	20
Summary.....	23
Lisad .....	25

## 1. Sissejuhatus

Põlevkiviõli tootmine Eestis näitab kasvutrendi ning sellega kaasneb paratamatult ka õlitööstuse jäätmete – poolkoksi ja tahke soojuskandja tuha – maht. Kuna mõlema jäätme taaskasutus on vähene, ladestatakse enamus tekkivatest jäätmetest prügilatesse. Olemasolev Kohtla-Järve poolkoksiprügila, mida kasutab Viru Keemia Grupp AS, hakkab täituma ning praegu valmistutakse prügila laiendamiseks. Poolkoksiprügila jalamil paikneb Kohtla-Järve reoveepuhasti endine reoveesetetiikide ala, kuhu juhti reoveepuhastis tekkinud sete kuni 2006. aastani. Peale reoveesete sissekandmise lõppu on tiigid kuivendatud ning asukoha poolest sobiks endine tiigiala prügila laiendamiseks hästi. Reoveesete on aga kõrge veesisalduse ja madala mehaanilise tugevuse tõttu prügilale kehvaks aluspinnaks ning otse sinna jäätmeid ladustada ei saa.

Reoveesete on reoveepuhastamise käigus tekkiv pooltahke jääde, millest tavaliselt 0,16%–12% moodustab tahke faas. Tahke faasi sisaldus ja koostis oleneb reoveepuhastajaama tüübist ja puhastusprotsessist. Lisaks erinevatele orgaanilistele ühenditele, fosforile, lämmastikule ja ränile võib reoveesete sisaldada ka erinevaid raskemetalle (Fytli & Zabaniotou, 2006). Reosete on üks problemaatilisem reoveekäitlemise aspekt. Peamised variandid on sette paigutamine prügilasse või kasutamine põllumajanduses. Reoveesete sisaldab fosforit, taimedele omastatavat lämmastiku ja orgaanilist ainet ning sellest tulenevalt on võimalik töödeldud reoveesetet kasutada väetisena (Lundin *et al*, 2003). Prügilasse ladestamisel on peamiseks probleemiks orgaanilise aine lagunemisel tekkinud ühendite kõrged kontsentratsioonid prügila nõrgvees. Nõrgvee sattumisega põhjavette kaasneb põhjavee reostus (Benoit *et al*, 1999). Eelnevat arvestades on poolkoksiprügilast reoveesete eemaldamine ja ümberpaigutamine seotud mitmete probleemidega ning ei pruugi olla parim lahendus.

Alternatiiviks oleks reoveesete kohapeal stabiliseerida ja tugevdada, luues prügila laiendamiseks sobiva aluse ning vältides sel moel reoveesete käitlemist ja ümberpaigutamist. Üheks võimaluseks reoveesete ja teiste taoliste nõrkade pinnaste parandamiseks on stabiliseerimine tsementeerivate ainetega (Coduto, 1999), mille alameetodiks on stabilisatsioon/solidifikatsioon (S/S). See on meetod mille käigus segatakse pinnas tsementeeruva komponendiga (vaba lubi, tsement, söe- või põlevkivituhk) ja mille tulemusena muutub kogu mass mehaaniliselt tugevamaks. Lisaks seotakse reostavad ühendid nii, et need ei leostuks. S/S on termin, mille alla koondub hulk

erinevaid spetsiifilisi tehnoloogiaid. Stabilisatsioon viitab meetodi keemilisele osale, mille käigus vähendatakse reoaine toksilisust, lahustuvust või aktiivsust. Stabilisatsiooni käigus ei pruugi materjali füüsikalised omadused muutuda. Solidifikatsioon on reoaine eemaldamine füüsikaliste protsesside abil, moodustades mehaaniliselt tugevama materjali. Solidifikatsiooni käigus ei pruugi materjal keemiliselt muutuda (OSWER, 1999). S/S meetodi rakendamisel kasutatakse erinevate reoainete stabiliseerumiseks ja tahkestamiseks ka palju erinevaid materjale. Põhiliselt leiavad rakendust tsementeeruvate omadustega materjalid nagu tsement, lubi, vulkaaniline tuhk, bentoniit (Kuslap, 2013). Reoveesetet on varasemalt stabiliseeritud näiteks tsemendi, lubja ja kivisöetuhaga. Muude reoainete stabiliseerimiseks ja tahkestamiseks peamiselt kasutatava tsemendi rakendamine reoveesette mehhaaniliseks stabiliseerimiseks on problemaatiline tulenevalt reoveesettes sisalduvate orgaaniliste ühendite kõrgendatud kontsentratsioonidest, mis aeglustavad ja pärsivad materjali tahkumist (Vázquez & Valls, 2000). Heaks alternatiiviks on näiteks aluseline kivisöe lendtuhk (Samaras *et al.*, 2007), mis lubab kaaluda ka Eesti põlevkivitööstuse jäätmete kasutamist.

Kuna Viru Keemia Grupp AS tekitab suurtes kogustes õlitööstuse jäätmeid – poolkoksi ja TSK tuhka, oleks otstarbekas uurida nende materjalide kasutamist. Eelnevalt on teada, et TSK tuhk tsementeerub veega segatuna hästi, moodustades mehaaniliselt tugeva monoliitse massi (Talviste *et al.*, 2013), seevastu poolkoks on nõrgem ning tema tsementeeruvad omadused on halvemad. Seega on käesolevas töös uuritud TSK tuha sobivust reoveesette stabiliseerimiseks. Töös uuritakse sellise meetodi põhimõttelist rakendatavust geotehnilisest aspektist; keskkonnaohtlikkuse ja majandusliku tasuvuse aspekte ei analüüsita. Kuivõrd käesolevas töö ei sisalda stabiliseeritud segu leostuskäitumise uuringuid ega potentsiaalse keskkonnaohtlikkuse hindamist, on edaspidi kasutatud terminit stabiliseerimine eelkõige mehaanilise stabiliseerimise ehk tugevdamise tähenduses.

Käesoleva töö eesmärkideks on (I) jälgida TSK tuha ja reoveesette segamisel tekkiva materjali survetugevuse ja füüsikaliste omaduste kujunemist 60 päeva jooksul, (II) selgitada välja segu mineraalse koostise muutused, mis tsementeerumist põhjustavad ja (III) hinnata antud metoodika rakendamise võimalikkust AS Viru Keemia Grupi poolkoksiprügila laiendamisel tänaseks kasutusest välja jäänud Kohtla-Järve reoveesettetiigi alale.

## 2. Materjal

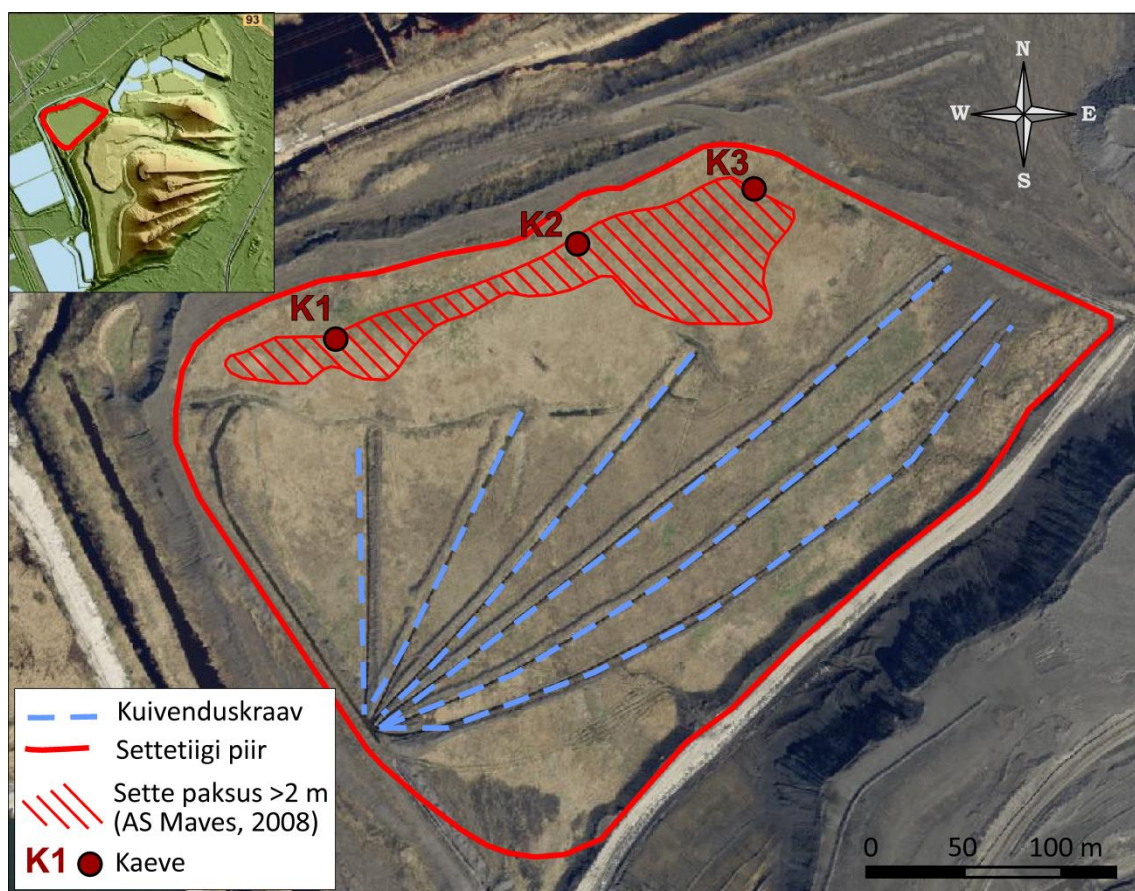
### 2.1 Reoveesete

Töös kasutatud reoveesete on tekkinud aktiivmudaprotsessil töötavas Kohtla-Järve reoveepuhastis, kuhu kogutakse lisaks Kohtla-Järve, Jõhvi, Kiviõli ja teiste lähedal paiknevate asulate olmereoveele ka ümbruskonnas paiknevate tööstuste reovesi, seal hulgas AS Viru Keemia Grupi ja OÜ Kiviõli Keemiatööstuse reoveed (Eesti Keskkonnauuringute keskus, 2010). Põlevkivitööstusest tulenevalt on reoveele omane kõrge sulfiidide ja sulfaatide kontsentratsioon. Lisaks on Kohtla-Järve reovees kõrgendatud fenoolide sisaldus ja madal pH (Kärmas, 2004). Kuni 2006. aastani pumbati reoveeset et puhastist poolkoksiprügila jalamil paiknenud settetiiki. Tänapäevase kasutusest välja jäänud reosettetiigid paiknevad Kohtla-Järve linnas, AS Viru Keemia Grupi poolkoksiprügila loodejalamil (Joonis 1).

Endise settetiigi pindala on ca 10 ha, ala on tasane, absoluutkõrgused jäävad vahemikku 64,5–65,5 m (Maa-amet, 2014). Endine tiik on ümbritsetud pinnasest tammiga, mis on tiigi alast ca 1,5–2 m kõrgem. Taimkatte moodustab peamiselt pilliroog (Foto 1). Pärast kasutamisest välja jäämist on settetiigi alale rajatud kuivenduskraavid.



**Foto 1.** Ülevaade Kohtla-Järve reosettetiigist (märts 2014. a.)



**Joonis 1.** Kohtla-Järve reoveepuhasti endise settetiigi plaan poolkoksiprügila loodeosas (aluseks ortofoto Maa-ameti geoportaalist).

AS Mavesel poolt 2009. aastal läbi viidud uuringute tulemusena selgus, et enne kuivendamist oli reoveesette maht vähemalt 69 600 m<sup>3</sup> ning selle paksus tiigi põhjapoolses osas on üle 2–3 m, kuid ei saa välistada ka oluliselt suuremat paksust, kuna uuringumetoodika ei võimaldanud sügavamale puurida (Maves, 2009). Samas uuringus leiti ka, et reoveemuda raskemetallide sisaldus ei ületa keskkonnaministri 30. detsembri 2002. aasta määruse nr 78 “Reoveesette põllumajanduses, haljastuses ja rekultiveerimisel kasutamise nõuded” poolt määratud piirnorme, kuid vähemalt osa settest (eelkõige tiigi kirde osas) on reostunud orgaaniliste ohtlike ainetega. Peamised reostuse põhjustajad on erinevad naftasaadused, fenoolid ning polütsüklilised aromaatsed süsivesinikud (Maves, 2009).

## 2.2 Tahke soojuskanda (TSK) tuhk

Kukersiit on pruunikas sette kivim, mis koosneb orgaanikast, karbonaatsest ja terrigeensest materjalist, seejuures varieerub erinevate komponentide suhteline sisaldus suurtes piirides ning orgaanika sisaldus jääb vahemikku 10–65% (Kattai *et al.*, 2000). Kõrge mineraalse komponendi sisalduse tõttu tekib kukersiidi põletamisel elektrijaamades ning utmisel õlitootmises suurtes kogustes jäätmeid – põlevkivituhka, poolkoksi ja TSK tuhka. Viimased kaks on põlevkiviõlitootmise jäätmed, mis tekivad vastavalt gaasigeneraatormeetodil ja tahke soojuskandja meetodil (Mõtsep *et al.*, 2007). Varasemal ajal oli laialdaselt levinud gaasigeneraatormeetod. Tänapäeval on mõlemad meetod paralleelselt kasutusel. Paralleelne kasutamine on eelistatav, kuna gaasigeneraatormeetod puhul kasutakse põlevkivi osakesi, mille suurus on >25 mm, samas kui TSK puhul osakesi, mille suurus <25 mm (Koel, 1999).

TSK meetodil põlevkiviõli tootmisel tekib orgaanikavaene, musta värvusega tuhk. TSK tuha madal orgaanika sisaldus saavutatakse esmase jäägi taaskuumutamisel hapniku juuresolekul (Golubev, 2003). Kui poolkoksis jääb orgaanilise aine sisaldus 10% piiresse, siis TSK tuha puhul on see ca 1%. Madala orgaanika sisalduse ja tsementeerumise tõttu sarnaneb TSK tuhk põlevkivi koldetuhale. Hetkel ladestatakse TSK tuhka koos teiste põlevkivijäätmetega.

Õlitootmiseks on viimaste viie aasta jooksul kasutatud aastas 3–4 miljonit t põlevkivi (Eesti Statistikaamet, 2014a), mille tulemusena on tekkinud igal aastal ca 1 miljon t poolkoksi (Eesti Statistikaamet, 2014b) ning lisaks TSK tuhka, mida jäätmete voos eraldi välja toodud ei ole. Viru Keemia Grupp AS andmetel tekib neil aastas kuni 0,6 miljonit t TSK tuhka (Revjako, 2013). Põlevkivi termilise töötlemise tagajärjel tekkiv jäätmete maht moodustabki üldiselt 55–60% algsest põlevkivist (Kattai, 2003).

### 3. Metoodika

Uurimustöökä kasutatud TSK tuhka saadi 28.01.2014 AS Viru Keemia Grupilt. Värske tuhka jahutati ja seejärel paigutati õhukindlasse anumasse. Reoveesete koguti 06.03.2014 välitööde käigus kuivendatud Kohtla-Järve reosetetiigist. Reosete proovid on võetud kolmest 0,5–0,6 m sügavusest kaevest (Joonis 1) kahte 20-liitrise mahuga plastiktünni, kus materjali säilitati suletult katsete tegemiseni. Mõlemal materjalil määrati algne mineraalne koostis, orgaanilise aine sisaldus ja veesisaldus. Orgaanilise aine sisaldus määrati kuumutuskao kaudu – eelnevalt kaalutud proovid kuumutati 550 °C juures ning kaaluti pärast uuesti. Masside vahe on võrdsustatud orgaanikasisaldusega.

Katsekehade valmistamiseks segati mehaaniliselt TSK tuhka ja reoveesete ruumalaliselt vahekorras 1:1. Reoveesete oli loodusliku veesisalduse juures, TSK tuhka aga kuiv. Sette ja TSK tuha optimaalne vahekord selgitati välja katseliselt, arvestades materjalide optimaalset segunemist. Osa segust paigutati silindrilistesse PVC torudesse (pikkus 7 cm, diameeter 4,5 cm). Kokku valmistati 12 katsekeha, mis jäeti laboritingimuste käes tahkuma.

Reoveesete ja TSK tuha segu tsementeerumise ja tugevnemise hindamiseks määrati katsekehade survetugevus, füüsikalised omadused (veesisaldus, tihedus, kuivtihedus) ja mineraloogiline koostis 7, 28 ja 60 päeva möödudes. Igal katseperioodil tehti kolm paralleelkatset. Määrati ka algse segu veesisaldus ning tihedus.

Kui pudedate setete tugevuse hindamiseks kasutatakse üldiselt nihketugevust, siis tsementeeruvate omadustega pinnaste puhul on otstarbekam määrata survetugevus (Sedman, 2013). Survetugevus on minimaalne survepinge, mille rakendamine kehale põhjustab selle purunemist. Teisisõnu rakendatakse proovile pinget kuni selle purunemiseni. Survetugevus määrati TÜ geoloogia osakonnas Com-Ten Industries DFM5000 survepressiga, mille maksimaalne koormus on 4400 N ning jõumeetri liikumiskiirus 12,7 mm/min. Andmeid loetakse automaatselt 4 korda sekundis ning tulemused salvestatakse arvutisse. Katse tegemiseks eemaldati katsekeha PVC torust ning lihviti otsad liivapaberiga tasaseks.

Lisaks survetugevusele määrati segu mitmeid teisi geotehnilisi parameetreid, nagu veesisaldus ( $w$ ), tihedus ( $\rho$ ) ning kuivtihedus ( $\rho_d$ ). Tiheduse arvutamiseks kaaluti enne survetugevuse määramist eraldi iga katsekeha ära, mõõdeti diameeter ja kõrgus.



Veesisaldus (vee massi ja tahke osa massi suhe) määrati survetugevuse katses purustatud proovidest – selleks kuivatati proove 24 h 105 °C juures, kaaludes proovid enne ja pärast kuivatamist. Kuivtiheduse määramiseks kasutati valemit

$$\rho_d = \rho \cdot (1 + w)^{-1},$$

kus  $\rho_d$  on kuivtihedus,  $\rho$  tihedus ja  $w$  veesisaldus (Coduto, 1999).

Nii algse TSK tuha, reoveesette kui ka tsementeerunud materjali mineraalne koostis määrati TÜ geoloogia osakonnas XRD difraktomeetril Bruker D8 Advance. Tsementeerunud materjal, mis oli survetugevuskatses purustatud, homogeniseeriti ja kuumutati 24 h kuivatuskapis 105 °C juures. Seejärel valmistati peenestatud proovidest orienteerimata pulberpreparaadid. Mineraalide kvalitatiivne ja kvantitatiivne interpretatsioon tehti Topas 4.0 koodiga.

## 4. Tulemused ja arutelu

### 4.1 Algmaterjali koostis ja omadused

Reoveesete koosneb orgaanilisest ja mineraalsest osast. Reoveesette orgaanikasisaldus on keskmiselt 74%, mineraalse osa sisaldus on aga 26%. Reoveesette mineraalse osa moodustab peamiselt kaltsiit, lisaks sisaldab see kvartsi, K-päevakivi, illiiti ja dolomiiti (Tabel 1).

**Tabel 1.** Kohta-Järve reoveesette mineraalse osa keskmine koostis.

Mineraal	Sisaldus (wt%)
Kvarts ( $\text{Si}_2\text{O}$ )	27,7
K-päevakivi $\text{K,Na}[(\text{AlSi}_3)\text{O}_8]$	17,3
Illiid $(\text{K,H}_3\text{O})(\text{Al,Mg,Fe})_2(\text{Si,Al})_4\text{O}_{10}[(\text{OH})_2,(\text{H}_2\text{O})]$	7,9
Dolomiit $(\text{Ca,Mg})(\text{CO}_3)_2$	5,0
Kaltsiit ( $\text{CaCO}_3$ )	42,0

Kohtla-Järve reoveesettele on iseloomulik kõrge veesisaldus ja sellest tulenevalt madal kuivainesisaldus. Algse reoveesetega tehtud katse näitas, et selle veesisaldus on 1067%. Veesisaldus on arvutatud reosettes sisalduva vee ja reosette tahke osa masside suhtena. Kuivaine sisaldus kogumassist on 9% ja seega veesisaldus kogumassist 91% .

TSK tuhk on tulenevalt oma tekkeprotsessist madala orgaanika sisaldusega. TSK tuha orgaanika sisaldus on kuumutuskao katsetulemustest lähtuvalt keskmiselt 2% ja mineraalne osa moodustab 98%. TSK tuha veesisaldus on 0%. TSK tuhk on suhteliselt hästi sorteeritud peeneteraline materjal. Lõimisest moodustab 75% mölli fraktsioon ning jämedamat, kruusafraktsiooni, sisaldub TSK tuhas <5% (Talviste *et al.*, 2013).

Algse TSK tuha mineraalses koostises domineerib kaltsiit (34%), põlevkivile iseloomulikest põhimineraalidest leidub veel K-päevakivi (16%), kvartsi (15%) ja dolomiiti (7,5%) (Tabel 2). Peale põhimineraalide sisaldub TSK tuhas mitmeid Ca sisaldavaid põlevkivi termilise töötlemise tagajärjel tekkinud sekundaarseid mineraale nagu C2S, portlandiit, wollastoniit ja merviniit. Lisaks leidis tuhas ka 4,9% oldhamiiti. Vaba lubja sisaldus jääb < 1% (Tabel 2).

**Tabel 2.** Algse TSK tuha mineraloogiline koostis.

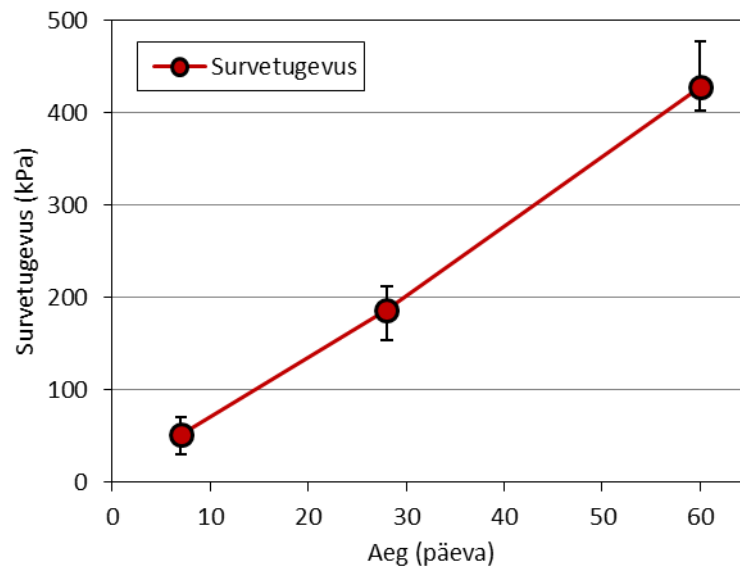
Mineraal	Sisaldus (wt%)
Kvarts ( $\text{Si}_2\text{O}$ )	15,07
K-päevakivi $\text{K,Na}[(\text{AlSi}_3)\text{O}_8]$	16,27
Illiit $(\text{K,H}_3\text{O})(\text{Al,Mg,Fe})_2(\text{Si,Al})_4\text{O}_{10}[(\text{OH})_2,(\text{H}_2\text{O})]$	2,73
Dolomiit $(\text{Ca,Mg})(\text{CO}_3)_2$	7,47
Kaltsiit ( $\text{CaCO}_3$ )	34,20
Lubi ( $\text{CaO}$ )	0,79
Portlandiit $[\text{Ca}(\text{OH})_2]$	0,50
Beliit C2S ( $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ )	2,71
Merwiniit $\text{Ca}_3\text{Mg}(\text{SiO}_4)_2$	3,79
Meliliit $(\text{Ca, Na})_2(\text{Mg,Al})(\text{Si,Al})_3\text{O}_7$	3,04
Wollastoniit ( $\text{CaSiO}_3$ )	1,93
Periklaas ( $\text{MgO}$ )	3,47
Hematiit ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )	0,58
Magnetiit ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )	1,89
Anhüdriit ( $\text{CaSO}_4$ )	0,64
Oldhamiit $(\text{Ca,Mg})\text{S}$	4,92

#### 4.2 TSK tuha ja reoveesette segu geotehnilised omadused tsementeerumisel

Terve katseperioodi jooksul on TSK tuha ja reoveesette segul näha survetugevuse kasvu, mis viitab selgelt materjali tsementeerumisele (Joonis 2). Survetugevus on kasvanud ühtlase kiirusega: 7 päevaga oli segu keskmine survetugevus 52 kPa, 28 päevaga 187 kPa ning 60 päeva vanuselt 427 kPa. Tavaliselt toimub aja jooksul tugevuse kasvukiiruse vähenemine, kuni lõpuks tugevus enam ei suurene. Käesoleva töö käigus aga oli terve katseperioodi tugevuse kasv lineaarne, seega võiks oletada, et survetugevuse mõningane tõusmine pärast 60 päeva pole välistatud. Veesisaldus oli katseperioodi lõpus vähenenud 5%-ni (Joonis 4), mistõttu edasised hüdratiseerumisreaktsioonid on takistatud, küll aga võib toimuda tsementeerivate faaside ümberkristalliseerumist ja materjali tugevnemist.

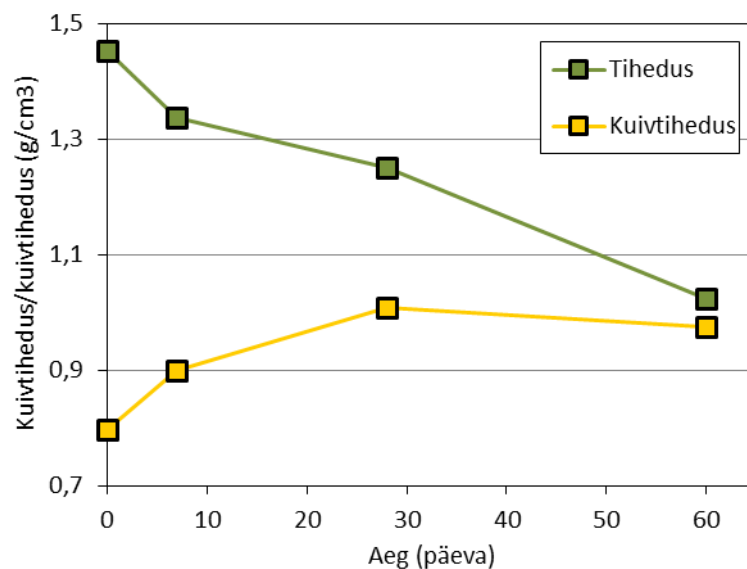
Võrreldes puhta TSK tuhaga on survetugevuse väärtus oluliselt madalam – viimasel on 90 päeva vanuselt määratud survetugevus ca 6 MPa (Talviste *et al.*, 2013). Põhjuseks on ilmselt reoveesette kõrge orgaanikasisaldus ning selles sisalduvad õliäägid, mis takistavad tsementeerumist ning vähendavad tugevust võrreldes puhta TSK tuhaga. Sellegipoolest saavutab TSK tuha ja reoveesette segu 60 päevaga sellise tugevuse, et talub koormust, mis vastab umbes 34 m paksusele poolkoksi- või TSK tuha kihile, kui arvestada jäätmete

tiheduseks  $1,3 \text{ g/cm}^3$ . See tähendab, et tugevuse seisukohalt saaks reoveesetetet TSK tuhaga tugevdada ning meetodikat ka reaalselt rakendada.



**Joonis 2.** TSK tuha ja reosette segu keskmine survetugevus ning mõõdetud tulemuste vahemikud 7, 28 ja 60 päeva vanuselt.

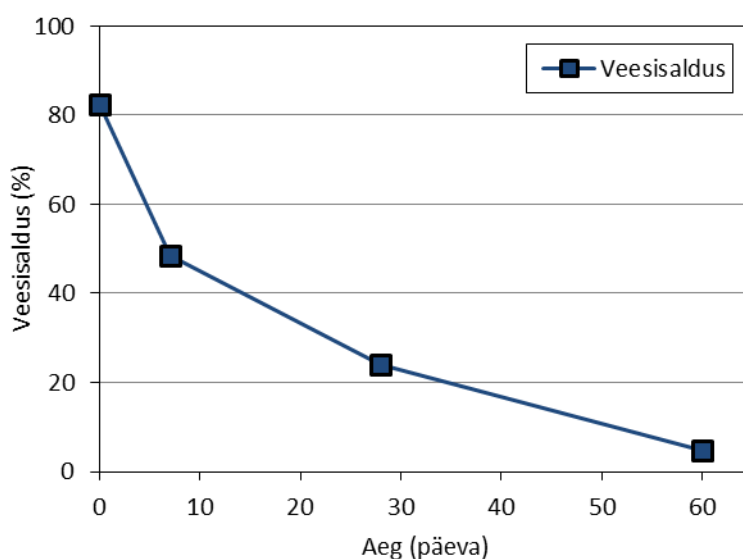
Tsementeerumise käigus on toimunud segu tihenemine, millele viitab kuivtiheduse kasvutendents (Joonis 3). Segu algne kuivtihedus oli  $0,8 \text{ g/cm}^3$ , kuid selle väärtus kasvas katseperioodi jooksul ca  $1 \text{ g/cm}^3$ -ni. Materjali kuivtihedus katseperioodi lõpus on võrreldav puhta TSK tuha kuivtihedusega (Sedman, 2013).



**Joonis 3.** TSK tuha ja reosette segu keskmine tihedus ja kuivtihedus 0, 7, 28 ja 60 päeva vanuselt.

Samuti kinnitab tihenemist katseperioodil toimuv mahukahanemine. PVC torud, mille sisse valmis segu asetati, on läbimõõduga 4,5 cm, kuid hiljem survetugevuse katsetele eelnevalt proovikehasid mõõtes selgus, et nende läbimõõt oli vähenenud keskmiselt 0,15 mm võrra.

Mahukahanemine on osaliselt tingitud segude veesisalduse vähenemisest, mida kirjeldab Joonis 4. Tulemustest selgub, et materjali veesisaldus vähenes katse jooksul märgatavalt. Kui algses segus oli see üle 80%, siis 60 päeva möödudes oli veesisaldus langenud 5% peale (Joonis 4). Kõige kiiremini toimus veesisalduse vähenemine esimese 7 päeva jooksul, edasiselt protsess aeglustus ja toimus suhteliselt konstantsel kiirusel.



**Joonis 4.** TSK tuha ja reosette segu keskmine veesisaldus 0, 7, 28 ja 60 päeva vanuselt.

Veesisaldus vähenes peamiselt vee aurumise tõttu, kuna proove säilitati laboritingimustes avatult ning vett juurde ei lisatud. Veesisalduse vähenemine peegeldub ka tiheduse muutumises – vastupidiselt kuivtihedusele näitas tihedus katseperioodi jooksul mõningast vähenemist, mis ongi tingitud vähenevast veesisaldusest (Joonis 3). Kuna katseperioodi lõpuks oli veesisaldus langenud juba üsna madalale, on tiheduse ja kuivtiheduse väärtused 60 päeva möödudes küllatki sarnased.

Proovide geotehniliste omaduste tulemused üksikute katsete kaupa on toodud Lisas 1.

### 4.3 TSK tuha ja reoveesette segu mineraloogiline koostis tsementeerumisel

Algse segu mineraalne koostis on arvatud algse TSK tuha ja reoveesette mineraalse osa koostise põhjal. Kuna reoveesette kuivaine sisaldus on väike ja lisaks sisaldab see rohkelt

orgaanikat, domineerib kahe materjali segus TSK tuha koostis (Joonis 5, Lisa 2). Algses segus on peamisteks mineraalideks kaltsiit, dolomiit, kvarts, K-päevakivi ja illiit, mis sisalduvad ka põlevkivis endas ja pole termilise töötlemise käigus oluliselt muutunud. Lisaks leidub mitmeid sekundaarseid mineraale, mis on tekkinud põlevkivi kuumutamisel primaarsete mineraalide arvelt. Nendeks mineraalideks on portlandiit, vaba lubi, erinevad Ca-silikaadid (C2S, merwiniit, akermaniit/meliliit, wollastoniit), periklaas ja oldhamiit. Vaba lubi tekib kaltsiidi termaalse lagunemise tagajärjel. Ca-silikaadid tekivad kaltsiidi ja dolomiidi lagunemisel tekkinud Ca ja Mg oksiidide reageerimisel alumosilikaatidega nagu K-päevakivi, illiit (Mõtlep, 2010). Paljud tekkinud mineraalidest on aga atmosfääritingimustes ebastabiilsed ning nende reageerimisel veega moodustuvad sekundaarsed tsementeeruvad faasid, mille tõttu kasvab ka survetugevus.

Joonisel 5 on kujutatud segu mineraalset koostist katseperioodi jooksul. Kuna TSK tuhk on keeruline ja heterogeenne mineraalide segu, on mineraalid vastavalt nende sarnasele käitumisele jaotatud joonisel selguse huvides seitsmesse gruppi:

1. Karbonaadid: kaltsiit, dolomiit
2. Terrigeensed ja mujal nimetamata mineraalid: kvarts, K-päevakivi, illiit, hematiit, magnetiit, anhüdriit
3. Ca-silikaadid: C2S (beliit), merwiniit, akermaniit/meliliit, wollastoniit
4. Ca-Al sekundaarsed faasid: hüdrokalumiit, monosulfaat
5. Oldhamiit
6. Periklaas
7. Lubi ja portlandiit

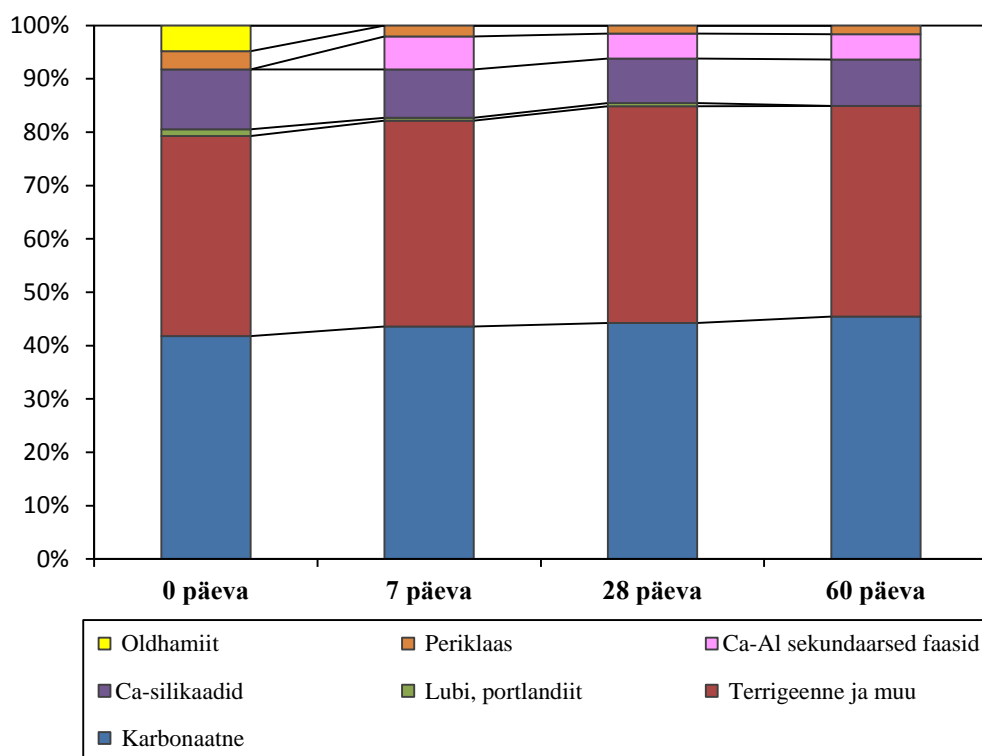
Detailne mineraloogiline koostis on toodud tabelis Lisas 2.

Põhiliste mineraalide (primaarne kaltsiit, kvarts, K-päevakivi, illiit) sisaldus kõikus katse jooksul vähesel määral, tõenäoliselt peamiselt proovideks kasutatud algmaterjali heterogeensuse tõttu. Samal põhjusel varieerub ka magnetiidi ja hematiidi sisaldus.

Esimese katseperioodi (7 päeva) lõpuks oli kõige märgatavam muutus oldhamiidi ja vaba lubja täielik kadumine proovidest. Vaba lubja hüdratiseerumisel tekib portlandiit (Mõtlep, 2010). Lisaks vähenes periklaasi ja wollastoniidi sisaldus. Segusse tekkisid tsementeeruvate omadustega Ca-Al sekundaarsed faasid, mille tagajärjel toimus survetugevuse kasv (Joonis 5). Katse 28. päevaks oli portlandiidi sisaldus maksimaalne

(0,61%), kergelt vähenes C2S sisaldus, mille hüdratiseerumisel tekib XRD metoodikaga tuvastamatu amorfne C-S-H geel. Katse 60. päevaks oli segust täielikult kadunud portlandiit. Portlandiidi reageerimisel CO<sub>2</sub>-ga tekib sekundaarne kaltsiit (Mõtlep, 2010). Kuigi kaltsiidi sisaldus kõigub ka lähtematerjali heterogeensuse tõttu, on mõningast tõusu siiski katseperioodi jooksul näha (Joonis 5). Samuti võib kaltsiidi sisaldus kasvada Ca-silikaatide arvelt.

Ca-Al sekundaarsed faasid (hüdrokalumiit, monosulfaat), mis osalevad ka tsementatsiooni moodustumises, puudusid algses segus täielikult, kuid edaspidi on nende sisaldus tõusnud umbes 5% juurde. Põlevkivitööstuse jäätmetes laialdaselt levinud Ca-Al faasi ettringiiti (Ca<sub>6</sub>Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>(OH)<sub>12</sub>·26H<sub>2</sub>O), mis on võrreldes TSK tuhas moodustuva tsementatsiooniga ebastabiilsem, proovidest ei leitud.



**Joonis 5.** Reosette ja TSK tuha segu keskmise mineraloogilise koostise muutumine ajas.

Varasemas uuringus leiti, et puhtas TSK tuhas on tsementatsiooni põhjuseks põhiliselt beliidi hüdratsioon, sekundaarne kaltsiit ja hüdrokalumiit (Talviste *et al.*, 2013). Reoveesetega segades on TSK tuha tsementeerumisprotsessid aeglasemad või inhibeeritud. Käesoleva uurimistöö käigus selgus, et põhimõtteliselt on tsementatsiooni

põhjustavad mineraloogilised muutused sarnased puhta TSK tuhale, kuid vähemulatuslikud – reoveesette ja TSK tuha segu mehaaniline stabiliseerumine toimus peamiselt tsementeeruvate omadustega sekundaarsete Ca-Al faaside ja kaltsiidi tekkimise toimetel. Lisaks tuvastati sekundaarse faasina monosulfaati.



## 5. Kokkuvõte ja järeldused

Viru Keemia Grupp AS poolt kasutatav Kohtla-Järve poolkoksi prügila on täitumas ja hetkel plaanitakse prügilat laiendada Kohtla-Järve reoveepuhasti endise reovee settetiigi alale. Alal paiknev reoveesete on kõrge veesisalduse ja madala mehaanilise tugevusega, seetõttu on tegemist prügila laiendamiseks ebasobiva aluspinnaga. Prügila laiendamine antud alale eeldab aluspinna mehaaniliste omaduste parandamist. Võimalik oleks reosete tiigialalt eemaldada ja ümberpaigutada, kuid tulenevalt reoveesete kõrgest orgaanikasisaldusest ja selle lagunemisel tekkivatest ühenditest võib kaasneda reoveesete ümberpaigutamisega mitmeid keskkonnaprobleeme. Alternatiivselt oleks võimalik reoveesete kohapeal stabiliseerida ja selle tulemusel luua sobilik aluspind. Üheks võimalikuks materjaliks oleks tsementeeruvate omadustega tahke soojuskandja (TSK) tuhk, mis on Viru Keemia Grupp AS õlitööstuse jääde.

Käesoleva töö eesmärgiks oli uurida TSK tuha ja reoveesete segamisel tekkiva materjali tsementeerumist ja mineraloogilise koostise muutumist 60-päevase katseperioodi jooksul, et hinnata antud metoodika rakendamise võimalikkust AS Viru Keemia Grupi poolkoksiprügila laiendamisel tänaseks kasutusest välja jäänud Kohtla-Järve reoveetiigi alale. TSK tuhk ja reoveesete segati kokku vahekorras 1:1 (mahu põhjal) ja valmistati PVC kestadesse proovikehad. Tsementeerumise hindamiseks määrati proovidel 7, 28, 60 päeva möödudes survetugevus ning mineraloogiline koostis, lisaks mõõdeti veel veesisalduse, tiheduse ning kuivtiheduse muutumist.

Töö peamised tulemused ja järeldused:

1. TSK tuha ja reoveesete segu vahekorras 1:1 (mahu järgi) tsementeerub, saavutades 60 päeva möödudes survetugevuse 427 kPa. Segu tihenes 60 päeva jooksul, katseperioodi lõpuks oli kuivtihedus kasvanud  $0,8 \text{ g/cm}^3$ -st ca  $1 \text{ g/cm}^3$ -ni. Mahukahanemine on täheldatav ka proovikehade läbimõõdu muudust, proovikehade algne ja lõplik läbimõõt erines keskmiselt 0,15 mm. Osaliselt põhjustab mahukahanemist segu veesisalduse vähenemine katseperioodi jooksul. Segu edasine tsementeerumine ja sellest tulenev survetugevuse kasv ei ole välistatud.
2. Võrreldes puhta TSK tuha survetugevusega (ca 6 MPa) on TSK tuha ja reoveesete segu oluliselt nõrgem, tulenevalt reosete kõrgest orgaanika sisaldusest ja selles

leiduvate õlijääkidest. Orgaanika ja õlijäägid takistavad ja aeglustavad tsementeerivate mineraalide teket, mis omakorda vähendab materjali survetugevust.

3. TSK tuhas sisalduvate Ca-silikaatide, vaba lubja ja teiste faaside hüdratsiooni ja reageerimise tõttu tekivad mitmed tsementeeruvate omadustega mineraalid, nagu Ca-Al sekundaarsed faasid ja sekundaarne kaltsiit, mille tulemusel toimub materjali mehaaniline stabiliseerumine.
4. TSK tuha abil on võimalik reoveesete piisavalt stabiliseerida ja geotehnilisest aspektist on antud meetod rakendatav.
5. Kohtla-Järve settetiigi ala on reostunud erinevad naftasaadustega, fenoolide ning polütsükliiliste aromaatsete süsivesinikutega. Antud metoodika rakendamise sobilikkuse hindamiseks oleks vaja määrata TSK tuha ja reosette segu võimet siduda reoaineid.

## **Tänuõnad**

Käesoleva uurimustööga seoses sooviks tänada Jaan Aruvälja, Kalle Kirsimäed ja Päärn Paistet XRD analüüside teostamise eest ning Peeter Paaverit ja veelkord Päärn Paistet abi eest reoveesette proovide kogumisel.

Kõige suurema tänu olen võlgu Annette Talpsepale, kelle abi ja toega see töö valmis.

Kaarel Lumiste 22.05.2014

## Kasutatud kirjandus

- Benoit, J., Taylor Eighmy, T. & Crannell, B., 1999. Landfilling ash/sludge mixtures. Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering, Vol. October 1999, 877–888.
- Coduto, D. P., 1999. Geotechnical engineering: principles and practices. Prentice Hall, Upper Saddle River, New Jersey, 759 p.
- Eesti Keskkonnauuringute keskus, 2010. Reoveesette töötlemise strateegia väljatöötamine, sh ohutu taaskasutamise tagamine järelevalve tõhustamise, keemiliste- ja bioloogiliste indikaatornäitajate rakendamise ning kvaliteedi süsteemide juurutamise abil. II ETAPP. Tallinn, 208 p.
- Eesti Statistikaamet, 2014a. Statistikaameti andmebaas, [http://pub.stat.ee/px-web.2001/Dialog/varval.asp?ma=KE023&ti=ENERGIABILANSS+K%DCTUSE+V%D5I+ENERGIA+LIIGI+J%C4RGI&path=../Database/Majandus/02Energeetika/02Energia\\_tarbimine\\_ja\\_tootmine/01Aastastatistika/&lang=2](http://pub.stat.ee/px-web.2001/Dialog/varval.asp?ma=KE023&ti=ENERGIABILANSS+K%DCTUSE+V%D5I+ENERGIA+LIIGI+J%C4RGI&path=../Database/Majandus/02Energeetika/02Energia_tarbimine_ja_tootmine/01Aastastatistika/&lang=2)
- Eesti Statistikaamet, 2014b. Statistikaameti andmebaas, [http://pub.stat.ee/px-web.2001/Dialog/varval.asp?ma=KK610&ti=J%C4%C4TMEBILANSS+J%C4%C4TMELIITM+J%C4RGI&path=../Database/Keskkond/08Surve\\_keskkonnaseisundi/02Jaatmete\\_teke/&lang=2](http://pub.stat.ee/px-web.2001/Dialog/varval.asp?ma=KK610&ti=J%C4%C4TMEBILANSS+J%C4%C4TMELIITM+J%C4RGI&path=../Database/Keskkond/08Surve_keskkonnaseisundi/02Jaatmete_teke/&lang=2)
- Fytli, D. & Zabaniotou A., 2006. Utilization of sewage sludge in EU application of old and new methods—A review. Resources, Conservation and Recycling, Vol 12, 116–140.
- Golubev, N., 2003. Solid Oil Shale Heat Carrier Technology For Oil Shale Retorting. Oil Shale, Vol. 20 (3), 324–332.
- Kattai, V., Saadre, T. & Savitski, L., 2000. Eesti Põlevkivi. Eesti Geoloogiakeskus, Tallinn, 226 p.
- Kattai, V., 2003. Põlevkivi – õlikivi. Eesti Geoloogiakeskus, Tallinn, 162 p.
- Koel M., 1999. Estonian oil shale. <http://www.kirj.ee/public/oilshale/Est-OS.htm>
- Kuslap, K., 2013. Kroom(VI) stabiliseerimine saastunud pinnases põlevkivituhaga, Magistritöö geoloogias, Tartu Ülikool, geoloogia osakond, 34 p.

- Kärmas, K., 2000. Sulfiidide teke Kohtla-Järve piirkonna reoveetorustikes ja mõju Kohtla-Järve reoveepuhasti aktiivmudapuhastusprotsessile. Magistritöö keskkonnatehnoloogias, Tartu Ülikool, Füüsikalise keemia instituut, 57 p.
- Lundin, M., Olofsson, M., Pettersson, G.J., & Zetterlund H., 2003. Environmental and economic assessment of sewage sludge handling options. Resources, Conservation and Recycling, Vol. 41, 255–278.
- Maa-amet, 2014. Maa-ameti geoportaal, <http://geoportaal.maaamet.ee/est/>
- Maves AS 2008. Muda uuring poolkoksimäe alumisel tiigil. Tallinn, 38 p.
- Mõtlep, R., Kirsimäe, K., Talviste, P., Puura, E. & Jürgenson, J., 2007. Mineral composition of Estonian oil shale semi-coke sediments. Oil Shale, Vol. 24, 405–422.
- Mõtlep, R., 2010. Composition and diagenesis of industrial solid waste. Doktoritöö. Tartu Ülikool Kirjastus, 126 p.
- OSWER, 1999. Solidification/stabilization resource guide. U.S, Environmental Protection Agency, Office of Solid Waste and Emergency Response Technology Innovation Office), Washington, 91 p.
- Ots, A., 2004. Põlevkivi põletustehnika. Tallinna Raamatutrükikoda, Tallinn, 833 p.
- Revjako, D., 2013. VKG tööstusjäätmete teke ja taaskasutus. <http://www.vkg.ee/cms-data/upload/keskkonnakaitse/vkg-diana-revjako.pdf>
- Samaras, P., Papadimitriou, C.A., Haritou I. & Zouboulis A.I., 2007. Investigation of sewage sludge stabilization potential by the addition of fly ash and lime. Journal of Hazardous Materials, Vol. 154, 1052–1059.
- Sedman, A., Talviste, P., Mõtlep, R., Jõelett, A. & Kirsimäe, K., 2012. Geotechnical characterization of Estonian oil shale semi-coke deposits with prime emphasis on their shear strength. Engineering Geology, Vol. 131–132, 37–44.
- Sedman, A., 2013. Strength and self-cementing properties of oil shale retorting wastes. Doktoritöö. 80 p.
- Talviste, P., Sedman, A., Mõtlep, R., & Kirsimäe, K., 2013. Self-cementing properties of oil shale solid heat carrier retorting residue. Waste Management and Research, Vol. 31, 641–647.

Valls, S. & Vázquez, E., 2000. Stabilisation and solidification of sewage sludges with Portland cement. *Cement and Concrete Research* Vol. 30, 1671–1678.

## Summary

### **Stabilization of sewage sludge from Kohtla-Järve waste water treatment plant with solid heat carrier (SHC) ash from shale oil retorting process**

Kohtla-Järve semi-coke landfill used by Viru Keemia Grupp AS is reaching full capacity and there are plans to extend the landfill to the sewage pond area previously used by the Kohtla-Järve sewage treatment plant. The pond area is filled with sewage sludge, a type of material with very high water content and low mechanical stability. Due to its unfavorable properties the sewage sludge is an unsuitable base for the landfill. One possibility is to remove the sludge and relocate it. Due to the high concentration of organic compounds and the presence of toxic compounds formed from the degradation of organics, relocating the sludge can cause environmental issues. Instead, another possibility is to improve the mechanical stability of sewage sludge in situ using a material with self-cementing properties. Solid heat carrier (SHC) ash is a shale oil processing waste with self-cementing properties and it could be used to stabilize the sewage sludge.

The purpose of this study was to examine the compressive strength and physical properties of the mixture of sewage sludge and SHC ash during the course of 60 days, study the mineral transformation that cause cementation and to evaluate the possibility of using this method in the expansion of the semi-coke landfill used by Viru Keemia Grupp AS.

Sewage sludge and SHC ash were mixed at 1:1 ratio (by volume) at their natural water contents and 12 specimens were prepared. Compressive strength, density, water content and mineral composition were measured in three replicas after 7, 28 and 60 days. Also the initial properties of both materials were studied.

The main results of this study indicate that:

1. The mixture of SHC ash and sewage sludge with a ratio of 1:1 (by volume) exhibits self-cementing properties. Over the course of 60 days the mixture reached compressive strength value of 427 kPa. The dry density of the mixture changed from 0,8 g/cm<sup>3</sup> at the start of the experiment to 1,0 g/cm<sup>3</sup> at the end of the experiment. The decrease of volume was evident from the decrease in diameter of the specimens. Further cementation and therefore growth in compressive strength cannot be excluded, as the growth during the testing period was linear.

2. Compared to pure SHC ash (compressive strength 60 MPa after 90 days) the mixture showed lower values of compressive strength, caused by the high concentration of organics and the presence of oil residues. Organics and oil residues prevent and inhibit the formation of cementive minerals.
3. The hydration and reactions of Ca-silicates, free lime and other phases cause the formation of cementive minerals (Ca-Al secondary minerals, secondary calcite). These minerals cause an increase in mechanical stability.
4. Sewage sludge can be stabilized using SHC ash and the usage of this method is feasible.
5. Kohtla-Järve sewage sludge pond area is contaminated with petroleum byproducts, phenols and polycyclic aromatic hydrocarbons. To fully evaluate the possibility of tested method, the materials capability to bind toxic compounds must be studied.



## Lisad

**Lisa 1.** TSK tuha ja reoveesette segu geotehnilised omadused 0, 7, 28 ja 60 päeva vanuselt.

Vanus	Proovi nr.	Veesisaldus, %	Tihedus, g/cm <sup>3</sup>	Kuivtihedus, g/cm <sup>3</sup>	Survetugevus, kPa
0 päeva	1A	83	1,49	0,82	-
	1B	83	1,43	0,78	-
	1C	82	1,44	0,79	-
7 päeva	7-1	45	1,31	0,90	71
	7-2	50	1,37	0,91	30
	7-3	50	1,34	0,89	56
28 päeva	28-1	25	1,23	0,98	153
	28-2	24	1,27	1,02	212
	28-3	23	1,25	1,02	192
60 päeva	60-1	5	1,02	0,98	476
	60-2	5	1,01	0,96	403
	60-3	5	1,04	0,99	401

**Lisa 2.** TSK tuha ja reoveesette segu mineraloogiline koostis 0, 7, 28 ja 60 päeva vanuselt.

Mineraal	Sisaldus (wt%)			
	0 päeva	7 päeva	28 päeva	60 päeva
Kvarts (Si <sub>2</sub> O)	15,3	14,9	15,4	13,4
K-päevakivi K,Na[(AlSi <sub>3</sub> )O <sub>8</sub> ]	16,3	14,9	16,9	16,4
Illiid (K,H <sub>3</sub> O)(Al,Mg,Fe) <sub>2</sub> (Si,Al) <sub>4</sub> O <sub>10</sub> [(OH) <sub>2</sub> ,(H <sub>2</sub> O)]	2,8	6,6	6,1	7,4
Dolomiit (Ca,Mg)(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	7,4	4,1	3,6	3,5
Kaltsiid (CaCO <sub>3</sub> )	34,4	39,0	40,1	41,4
Lubi (CaO)	0,8	0,0	0,0	0,0
Portlandiid [Ca(OH) <sub>2</sub> ]	0,5	0,5	0,6	0,0
Beliit C2S (β-Ca <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> )	2,7	3,3	2,3	2,1
Merwiniit Ca <sub>3</sub> Mg(SiO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	3,7	3,6	3,5	3,6
Meliliit (Ca, Na) <sub>2</sub> (Mg,Al)(Si,Al) <sub>3</sub> O <sub>7</sub>	3,0	1,1	1,7	1,8
Wollastoniit (CaSiO <sub>3</sub> )	1,9	1,0	0,8	1,1
Periklaas (MgO)	3,4	2,0	1,5	1,6
Hematiit (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	0,6	0,8	0,6	0,7
Magnetiit (Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> )	1,9	0,9	1,2	1,1
Hüdrokalumiit (Ca <sub>2</sub> Al(OH) <sub>7</sub> ·3H <sub>2</sub> O)	0,0	4,8	3,4	3,2
Ca-Al Monosulfaat	0,0	1,3	1,2	1,5
Anhüdriit (CaSO <sub>4</sub> )	0,6	0,0	0,0	0,0
Oldhamiid (Ca,Mg)S	4,8	0,0	0,0	0,0

## **Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja lõputöö üldsusele kättesaadavaks tegemiseks**

Mina, Kaarel Lumiste  
(Sünnikuupäev 05.07.1992)

1. annan Tartu Ülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) enda loodud teose „Kohtla-Järve veepuhasti reoveesette stabiliseerimine põlevkiviõlitööstuse tahke soojuskandja (TSK) tuhaga“ mille juhendaja on Annette Talpsep.
  - 1.1. reprodutseerimiseks säilitamise ja üldsusele kättesaadavaks tegemise eesmärgil, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace-is lisamise eesmärgil kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni;
  - 1.2. üldsusele kättesaadavaks tegemiseks Tartu Ülikooli veebikeskkonna kaudu, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace'i kaudu kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni.
2. olen teadlik, et punktis 1 nimetatud õigused jäävad alles ka autorile.
3. kinnitan, et lihtlitsentsi andmisega ei rikuta teiste isikute intellektuaalomandi ega isikuandmete kaitse seadusest tulenevaid õigusi.

Tartus, **22.05.2014**